分子線赤外発光法による Pd 単結晶 表面上における定常的 CO+NO 反応[†]

中尾憲治・上塚 洋*・伊藤伸一

大西 洋*・富重圭一・国森公夫

筑波大学物質工学系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

* 神奈川科学技術アカデミー ☎ 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 404

(2003 年 2 月 28 日受付; 2003 年 4 月 22 日掲載決定)

Molecular-beam Infrared Chemiluminescence Study of the Mechanism of CO₂ Formation in Steady-state CO+NO Reaction on Single Crystal Pd Surfaces

Kenji NAKAO, Hiroshi UETSUKA*, Shin-ichi ITO, Hiroshi ONISHI,
Keiichi TOMISHIGE and Kimio KUNIMORI

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

* Surface Chemistry Laboratory, Kanagawa Academy of Science and Technology,
KSP E-404, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

(Received February 28, 2003; Accepted April 22, 2003)

The infrared chemiluminescence technique was applied to the steady-state CO oxidation by NO on Pd(111) and Pd (110) to measure the internal energy of CO₂ desorbed from surfaces. In this paper, on the basis of the results of CO oxidation by O₂, we elucidate the CO₂ formation mechanism of CO+NO reaction. From the comparison of IR emission spectra of CO₂ between CO+NO and CO+O₂ reactions, it is found that the vibrational energy states of CO₂ in CO+NO reaction are similar to those in CO+O₂ reaction. This indicates that the reaction path of CO₂ formation in CO+NO is the same as that in CO+O₂. The vibrational states are much dependent on the surface structure: the CO₂ molecules produced on flat Pd(111) were highly excited (especially bending mode) than those on Pd(110) which has atomically rough surface.

1. 緒 言

Pd 表面上における CO+NO 反応は、内燃機関からの排ガス浄化という点で大変重要である。全反応式は (1) 式で表される。

自動車排気ガス中に含まれる有害物質には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) などが含まれている。現在、これら 3 つの物質を効率よく除去するために、三元触媒が実用化されており、活性種として

貴金属に Pt, Rh, Pd が用いられている。近年、高価な Rh を全く使用しない、Pd のみを用いた三元触媒が開発され、使用条件がやや制限されるものの、実用化にいたっている¹⁾。しかし、Pd 表面上の CO+NO 反応に関する研究は非常に少なく、超高真空中における研究の多くは、Pd 単結晶表面上における CO や NO の吸着に関するものである。また、Pd 多結晶箔上において、反応における生成物やキネティクスに関する研究が行われている²⁻⁴⁾。しかしながら、構造が規定された Pd 単結晶上における CO+NO の定常反応に関する研究は、ほとんど行われていない^{5, 6)}。

CO と NO の反応は吸着種同士の反応である、Langmuir-Hinshelwood 機構で進むと考えられている。し

[†] 第 22 回表面科学講演大会 (2002 年 11 月 26 日~11 月 28 日) にて発表

E-mail: kunimori@ims.tsukuba.ac.jp

光スペクトルは、ボルツマン振動温度をパラメーターとしたモデルスペクトルを作ることが可能である¹¹⁾。本研究で観測している発光スペクトルは低分解能 (4 cm^{-1}) のため、回転線は分離できないが、近似的にボルツマン分布が成立するとして、モデルスペクトルのシミュレーションから平均の振動温度 (T_v) を推定することが可能である^{11, 17, 18)}。また、スペクトルの幅から回転温度 (T_R) を求めることもできるが^{17, 18)}、本実験では、入射分子との衝突による回転緩和が少し起こる条件である^{17, 19)}。したがって、本論文では T_R は示さない。一方、振動緩和は本実験のような条件では完全に無視でき、 T_v は生成 CO_2 分子の振動励起状態を表すパラメーターとして用いられる^{18, 19)}。分子振動の非調和性のため、高い振動励起状態にある分子の割合が多い (振動温度 T_v が高い) ほど、 CO_2 発光スペクトルは、基本バンド (2349 cm^{-1}) から低波数側にシフトする¹⁷⁾。

入射および生成分子の定量には QMS を用いたが、 CO_2 と N_2O (副生成物) の識別のため、TCD 付ガスクロマトグラフを併用した。赤外発光測定において、装置下流で $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて、未反応の CO と NO を N_2 と CO_2 に変換して大気中へ放出した (Fig. 1)。

さらに Pd 単結晶表面の状態を、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) で観察した。JEOL 製の JSPM-4200 を使用し、 $3.8 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ の真空中で、原子間力一定モードで測定した。探針には SiN_4 カンチレバーを用いた。

3. 結果と考察

3.1 Pd 単結晶上の $\text{CO}+\text{NO}$, $\text{CO}+\text{O}_2$ 反応活性

Fig. 2 に Pd(111) と Pd(110) における定常的な $\text{CO}+\text{NO}$ 反応で生成する CO_2 生成速度の表面温度 (T_s) 依存性を示す。 $\text{CO}+\text{NO}$ 反応はおおよそ 550 K で立ち上がり、表面温度が上昇するにつれ CO_2 生成速度は 700 K 付近まで増大し、その後 900 K まで減少する。さらに、Pd(111) に比べ Pd(110) は著しく活性が大きい結果となった。これは、Pd 表面上における $\text{CO}+\text{NO}$ 反応が構造敏感 (structure-sensitive) であることを示している。また、 $\text{CO}+\text{NO}$ 反応において N_2O が次式のように副成すると考えられる。

しかし、本研究では式 (5) の寄与は非常に小さく、 N_2O 生成の選択率 ($\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2)$) は、最大でも 8% 程度であった。

Fig. 3 は Pd(111) と Pd(110) における定常的な $\text{CO}+\text{O}_2$ 反応で生成する CO_2 生成速度の表面温度依存性を示している。 CO 酸化反応は 450 K 以上で進行し、温度ブ

Fig. 2 The formation rate of CO_2 during the $\text{CO}+\text{NO}$ reaction (CO/NO ratio = 1/1) on (a) Pd(111), (b) Pd(110). The total flux of reactants ($\text{CO}+\text{NO}$) was $4.1 \times 10^{18}\text{ molecules cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.

Fig. 3 The formation rate of CO_2 during the $\text{CO}+\text{O}_2$ reaction (CO/O_2 ratio = 1/1) on (a) Pd(111), (b) Pd(110). The total flux of reactants ($\text{CO}+\text{O}_2$) was $1.2 \times 10^{19}\text{ molecules cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.

ロファイルはいずれも $\text{CO}+\text{NO}$ 反応と同様な山型を示した。この傾向は、Pd 上における一般的な CO 酸化反応のキネティクス (表面に吸着した CO(a) と O(a) による LH 型の会合反応) と一致している^{11-16, 18)}。なお、このような山型の温度プロファイルについては 3.3 で考察する。反応速度が最大になる温度 (T_{max}) は Pd(110) の方が低く、活性の大きさも Pd(110) の方が Pd(111) よりも大きい。これらは Pd 表面上における $\text{CO}+\text{O}_2$ 反応が structure-sensitive であることを示している。しかし、活性の相異は $\text{CO}+\text{NO}$ 反応ほど顕著ではない。Fig. 2 と

Fig. 3の結果を比較すると、それぞれの面でのCO+NO反応におけるCO₂生成は、CO+O₂反応の場合と比べて、非常に小さいことがわかる。これは、O₂とNOの反応性に起因していると考えられる。

3.2 生成CO₂の振動状態の表面温度依存性

Fig. 4は $T_s=650$ KでのPd(111)とPd(110)におけるCO+NO、CO+O₂反応で生成するCO₂分子の赤外発光スペクトルである。2300 cm⁻¹付近を中心に現れているCO₂の発光スペクトルが、基本バンドである2349 cm⁻¹から低波数側へシフトしたものである。2143 cm⁻¹を中心としたピークは、表面から脱離した未反応のCO発光スペクトルである。CO₂発光スペクトルの低波数側へのシフトは、生成CO₂分子が振動励起されていることを示している(振動の非調和性)^{11, 17, 18}。特に、CO+NO、CO+O₂反応ともに、Pd(110)よりもPd(111)の方が低波数側へシフトしていることがわかる。

Fig. 5に赤外発光スペクトルから得られた平均の振動温度 T_v を表面温度 T_s に対してプロットしたものを示す。反応の種類や表面構造によらず、 T_v は T_s より高くなっていることから、生成CO₂は振動励起していることがわかる。また、Pd(111)上におけるCO+NOおよびCO+O₂反応で生成するCO₂の T_v は、Pd(110)上におけるものより高くなっていることから、より振動励起していることがわかる。さらに、Fig. 2とFig. 3において、CO₂生成速度が非常に異なるにもかかわらず、それぞれの表面におけるCO+NO、CO+O₂反応で生成するCO₂分子の T_v がほぼ一致していることは、非常に興味深い。これらの結果は、この T_v が表面構造に大きく依存し、さらに、2つの反応系におけるCO₂生成過程が同じであることを強く示している。すなわち、CO+NO反応はNOの解離吸着経由(Dissociation; 式(2), (3))で進行することがわかる。

CO+O₂反応における赤外発光測定の結果(Fig. 5)は、以前の結果とよく一致している¹³⁻¹⁵。平坦なPd(111)テラス上でのCO₂生成は高い T_v を示し、原子レベルでラフなPd(110)ステップで生成するCO₂生成は低い T_v を示す。上述したように、CO+NO反応のCO₂生成過程はCO+O₂反応と同じであり、Pd(110)上でのCO+NO反応は、低い T_v を示すことから、CO₂生成はステップで起こっており、Pd(111)上でのCO₂生成は、高い T_v を示すことからテラスで起こっていると考えられる。

一般的に、Pd(111)表面上では、NOの解離速度は非常に小さいと報告されている²⁰⁻²²。これは、CO+NO反応の活性がPd(110)と比較してPd(111)上で非常に小さいという結果からも支持できる。Hammer²³は理論計算によって、Pd上のステップサイトはNOの解離に

Fig. 4 IR emission spectra of CO₂ desorbed by the CO+NO reaction on (a) Pd(111), (b) Pd(110), by the CO+O₂ reaction on (c) Pd(111), (d) Pd(110). The surface temperature (T_s) was 670 K. The total flux of reactants was 2.0×10^{19} molecules cm⁻² s⁻¹ at the CO/NO or CO/O₂ ratio = 1 on Pd(111), 1.2×10^{19} molecules cm⁻² s⁻¹ at the CO/NO or CO/O₂ ratio = 1 on Pd(110).

Fig. 5 Surface temperature dependence of vibrational temperature (T_v) of CO₂ formed in CO+NO and CO+O₂ reactions on Pd(111) and Pd(110). The reaction conditions are described in Fig. 4.

おいて、他の平坦なサイトよりも、1サイト当り10⁵倍反応性が高いと報告している。このことから、平坦な表面ではわずかに存在するステップや欠陥が、CO+NO反応のキネティクスを支配していると考えられる。この

Pd(111) 表面上に存在するステップは、Fig. 6 に示すように AFM の測定においても観測できた。Pd(111) 表面上では、ステップや欠陥で NO(a) が解離し、そこで生成した O(a) がテラスへ拡散し、テラス上で CO(a) と反応していると考えられる。Gland ら²⁴⁾は、Pt(321) での TPR の研究で、CO(a) はステップサイトの O(a) よりもテラスサイトにある O(a) と優先的に反応すると提案している。別の言い方をすると、赤外発光測定を行っているような高温では、O(a) の拡散は CO₂ の生成 (CO(a) と O(a) の会合反応) 速度よりもかなり速いことが示唆される¹⁵⁾。本研究の場合も、Pd(111) 表面上に存在するステップなどは、テラス面に比べて少ないため、テラスから脱離した CO₂ の赤外発光が顕著になっていると考えられる。

Fig. 6 AFM image of Pd(111) surface.

3.3 Pd 単結晶上の CO+NO 反応キネティクス

各温度領域におけるキネティクスを理解するために、CO₂ 生成速度の表面温度依存性のデータから、各被覆率の表面温度依存性を検討した。

CO+O₂ 反応のキネティクスに関して、反応素過程は次の式で表される^{25, 26)}。ここでは酸素の脱離過程は無視しできる。

また、定常状態近似法によって以下の式を用いて、反応中における CO と O の被覆率を求めた^{27, 28)}。

$$d\theta_{\text{CO}}/dt = f_{\text{CO}}S_{\text{CO}}(1 - \theta_{\text{CO}}/\theta_{\text{CO},s}) - k_{\text{CO}}^{\text{des}}\theta_{\text{CO}} - r \quad (9)$$

$$d\theta_{\text{O}}/dt = 2f_{\text{O}}S_{\text{O}}(1 - \theta_{\text{CO}}/\theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O},s})^2 - r \quad (10)$$

ここで、 f , S はそれぞれ、反応ガスの流量と初期吸着確率である。また、 k^{des} は CO の脱離における速度定数で、 $k = v \times \exp(-E/RT)$ と表される。 θ_s は飽和被覆率を示し、 $\theta_{\text{CO},s} = 0.7^{29)}$ 、 $\theta_{\text{O},s} = 0.5^{30)}$ を用いた。 r は実験で得られた CO₂ 生成速度 (Fig. 3 (b)) を表している。その他のキネティックパラメーターを Table 1 にまとめる。これらのデータを元に、Pd(110) 上の CO+O₂ 反応についての被覆率の計算結果を Fig. 7 に示す。 T_{max} よりも低い低温領域 ($T_s < T_{\text{max}}$) では、CO の被覆率が高く、表面温度の上昇とともに CO が脱離し、空いたサイトに O₂ が解離吸着することにより、表面で CO(a)+O(a) の反応が進行する。そのため、CO+O₂ 反応の律速段階は CO の脱離である。高温領域 ($T_s > T_{\text{max}}$) では、CO の被覆率は定常的にほぼゼロで、CO(a) の減少とともに CO₂ 生成速度は減少する。この場合、CO の吸着が律速過程となる。以上の結果は、定性的には今まで報告されている CO+O₂ 反応のキネティクスと同様である²⁵⁻²⁷⁾。

一方、定常的な CO+NO 反応キネティクスに関する研究は Rh では行われているが³³⁻³⁸⁾、Pd, Pt ではほとんど報告されていない。Pd 上の CO+NO 反応素過程は、本研究で NO 解離吸着経路であることが支持されたの

Table 1 Kinetic parameters for CO+NO and CO+O₂ reactions on Pd(110).

	CO	O ₂	NO	N ₂
S	0.93 ²⁹⁾	0.86 ³⁰⁾	0.9 ²⁹⁾	—
$v_{\text{des}} (\text{s}^{-1})$	$1.0 \times 10^{17, 31)}$	—	$1.0 \times 10^{17, 21)}$	$6.5 \times 10^{13, 40)}$
$E_{\text{des}} (\text{kcal/mol})$	35.5 ³²⁾	—	36.0 ²¹⁾	29.0 ⁴¹⁾
$v_{\text{dis}} (\text{s}^{-1})$	—	—	$6.3 \times 10^{12, 39)}$	—
$E_{\text{dis}} (\text{kcal/mol})$	—	—	31.5 ³⁹⁾	—

S is initial sticking probability, v and E are pre-exponential factor, activation energy of desorption or dissociation, respectively.

Fig. 7 Kinetics of CO oxidation by O_2 on Pd(110). The total flux of reactants was 1.2×10^{19} molecules $cm^{-2} s^{-1}$ at the CO/ O_2 ratio=1.

Fig. 8 Kinetics of CO oxidation by NO on Pd(110). The total flux of reactants was 4.1×10^{18} molecules $cm^{-2} s^{-1}$ at the CO/NO ratio=1.

で、以下の式で表される³⁴⁾。ここでは酸素の脱離過程($2O(a) \rightarrow O_2(g)$)は無視できる。

Pd(110) 上における CO+NO 反応キネティクスを理解するために、定常状態下における CO, NO, N, O の被覆率 (θ_{CO} , θ_{NO} , θ_N , θ_O) の概算を以下の式によって行った。

$$d\theta_{CO}/dt = f_{CO} S_{CO} \theta_V - k_{CO}^{des} \theta_{CO} - r \quad (16)$$

$$d\theta_{NO}/dt = f_{NO} S_{NO} \theta_V - k_{NO}^{des} \theta_{NO} - k_{NO}^{dis} \theta_{NO} \theta_V \quad (17)$$

$$d\theta_N/dt = k_{NO}^{dis} \theta_{NO} \theta_V - k_{N_2}^{des} \theta_N^2 \quad (18)$$

$$d\theta_O/dt = k_{NO}^{dis} \theta_{NO} \theta_V - r \quad (19)$$

ここで、 k^{des} , k^{dis} は CO, NO, N_2 の脱離および NO の解離における速度定数である³⁴⁾。 θ_V は空サイトを表しており、 $\theta_V = 1 - \theta_{CO} - \theta_{CO_s} - \theta_{NO} - \theta_{NO_s} - \theta_N - \theta_{N_s} - \theta_O - \theta_{O_s}$ となる。 $\theta_{CO_s} = 0.7^{29)}$, $\theta_{NO_s} = 0.64^{29)}$, $\theta_{N_s} = 0.24^{2)}$, $\theta_{O_s} = 0.5^{30)}$ を用いた。 r は実験で得られた CO_2 生成速度 (Fig. 2 (b)) を表している。その他のキネティックパラメータを Table 1 にまとめる。これらの計算結果を Fig. 8 に示す。すなわち、低温では NO, CO が NO 優先的に分子状に吸着し、温度を上昇させるにしたがって、NO, CO が脱離していく。空いたサイトに NO(a) の一部が解離し、生成した O(a) はすぐさま CO(a) と反応し $CO_2(g)$ となる。高温側では、NO, CO とも被覆率がほぼゼロであることから、NO の解離はより少なくなり、また CO(a) + O(a) の反応も起こりにくくなることから、 CO_2 生成

速度は減少していく。 $N(a)$ は生成するとすぐに $N_2(g)$ となることから、被覆率は常に小さくなっている。

4. ま と め

CO+NO 反応活性は、Pd(111) に比べ Pd(110) は非常に大きい結果となった。これはこの反応が、特に NO の解離において表面構造に敏感 (structure-sensitive) であることを示している。Pd(111) 表面での CO+NO, CO + O_2 反応で生成する CO_2 の振動温度 (T_V) は、Pd(110) 表面で生成する CO_2 の T_V よりも高い値を示した。それぞれの Pd 表面における CO+NO 反応で生成する CO_2 の T_V の値は、CO+ O_2 反応で得られる値とほぼ一致した。これは、それぞれの表面における両反応の CO_2 生成の遷移状態が同じであることを示している。すなわち、CO+NO 反応では、NO の解離によって生成した O(a) と CO(a) との反応によって CO_2 が生成する。Pd(110) 表面上では、低い T_V の値を示すことから、 CO_2 生成はステップサイトで起こっているのに対し、Pd(111) 表面上では、より高い T_V の値を示すことから、 CO_2 はテラスサイトで生成していることが明らかになった。また、 CO_2 生成速度の表面温度依存性のデータから、 θ_{CO} , θ_{NO} , θ_N 等の温度依存性を計算し、CO+NO 反応のキネティクスを把握することができた。

文 献

- 1) K.C. Taylor: Catal. Rev. Sci. Eng. **35**, 457 (1993).
- 2) A. Obuchi, S. Naito, T. Ohnishi and K. Tamaru: Surf. Sci. **122**, 235 (1982).

- 3) L.M. Carballo, T. Hahn and H.G. Lintz: Appl. Surf. Sci. **40**, 53 (1989).
- 4) G. Xi, J. Bao, S. Shao and S. Li: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2351 (1992).
- 5) X. Xu, P. Chen and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **98**, 9242 (1994).
- 6) S.M. Vesecky, P. Chen, X. Xu and D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1539 (1995).
- 7) M. Daté, H. Okuyama, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga: Surf. Sci. **350**, 79 (1996).
- 8) S.M. Vesecky, D.R. Rainer and D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1457 (1996).
- 9) R.L. Klein, S. Schwartz and L.D. Schmidt: J. Phys. Chem. **89**, 4908 (1985).
- 10) B.A. Banse, D.T. Wickham and B.E. Koel: J. Catal. **119**, 238 (1989).
- 11) D.A. Mantell, K. Kunimori, S.B. Ryali, G.L. Haller and J. B. Fenn: Surf. Sci. **172**, 281 (1986).
- 12) G.W. Coulston and G.L. Haller: J. Chem. Phys. **95**, 6932 (1991).
- 13) H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Ohnuma and K. Kunimori: Chem. Lett. 227 (1996).
- 14) K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Kimpara, H. Uetsuka and K. Kunimori: Surf. Sci. **402-404**, 100 (1998).
- 15) H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Kimpara and K. Kunimori: Langmuir **15**, 5795 (1999).
- 16) D.J. Bald and S.L. Bernasek: J. Chem. Phys. **109**, 746 (1998).
- 17) 国森公夫：表面科学 **16**, 571 (1995).
- 18) K. Kunimori and G.L. Haller: Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 2450 (1992).
- 19) K. Kunimori, H. Uetsuka, T. Iwade, T. Watanabe and S. Ito: Surf. Sci. **283**, 58 (1993).
- 20) R.D. Ramsier, Q. Gao, H.N. Waltenburg and J.T. Yates Jr.: J. Chem. Phys. **100**, 6837 (1994).
- 21) R.D. Ramsier, Q. Gao, H.N. Waltenburg, K.-W. Lee, O. W. Nooij, L. Lefferts and J.T. Yates Jr.: Surf. Sci. **320**, 209 (1994).
- 22) I. Nakamura, T. Fujitani and H. Hamada: Surf. Sci. **514**, 409 (2002).
- 23) B. Hammer: J. Catal. **199**, 171 (2001).
- 24) J.L. Gland, M.R. McClellan and F.R. McFeely: J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1070 (1983).
- 25) T. Engel and G. Ertl: Adv. Catal. **28**, 1 (1979).
- 26) T. Engel and G. Ertl: J. Chem. Phys. **69**, 1267 (1978).
- 27) K. Krischer, M. Eiswirth and G. Ertl: J. Chem. Phys. **96**, 9161 (1992).
- 28) K. Watanabe, H. Uetsuka, H. Ohnuma and K. Kunimori: Catal. Lett. **47**, 17 (1997).
- 29) M. Hirsimäki and M. Valden: J. Chem. Phys. **114**, 2345 (2001).
- 30) J. Goschnick, M. Wolf, M. Grunze, W.N. Unertl, J.H. Block and J. Loboda-Cackovic: Surf. Sci. **178**, 831 (1986).
- 31) R.J. Behm, K. Christmann and J. Ertl: J. Chem. Phys. **73**, 2984 (1980).
- 32) X. Guo and J.T. Yates Jr.: J. Chem. Phys. **90**, 6761 (1989).
- 33) S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter and D.W. Goodman: J. Catal. **100**, 360 (1986).
- 34) S.B. Schwartz, G.B. Fisher and L.D. Schmidt: J. Phys. Chem. **92**, 389 (1988).
- 35) C.H.F. Peden, D.W. Goodman, D.S. Blair, P.J. Berlowitz, G.B. Fisher and S.H. Oh: J. Phys. Chem. **92**, 1563 (1988).
- 36) D.N. Belton and S.J. Schmieg: J. Catal. **144**, 9 (1993).
- 37) C.H.F. Peden, D.N. Belton and S.J. Schmieg: J. Catal. **155**, 204 (1995).
- 38) F. Zaera and C.S. Gopinath: J. Chem. Phys. **111**, 8088 (1999).
- 39) D. Loffreda, D. Simon and P. Sautet: J. Catal. **213**, 211 (2003).
- 40) H. Sellers and J. Anderson: Surf. Sci. **475**, 11 (2001).
- 41) 宮崎栄三：表面 **19**, 259 (1981).